

6

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-53702  
(P2002-53702A)

(43) 公開日 平成14年2月19日 (2002.2.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 L 9/08		C 0 8 L 9/08	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/26		C 0 8 K 3/26	4 J 0 4 0
C 0 8 L 101/12		C 0 8 L 101/12	
C 0 9 J 111/02		C 0 9 J 111/02	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-241186(P2000-241186)

(22) 出願日 平成12年8月9日 (2000.8.9)

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72) 発明者 砂田 潔

新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地

電気化学工業株式会社青海工場内

(72) 発明者 山口 幹夫

新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地

電気化学工業株式会社青海工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ラテックス組成物及び水系接着剤

(57) 【要約】

【課題】 耐光変色性に優れたポリクロロブレン系ラテックス組成物及びそれを使用した水系接着剤を提供する。

【解決手段】 クロロブレン系重合体と、ハイドロタルサイト類化合物を含有することを特徴とするポリクロロブレン系ラテックス組成物及びそれを用いた水系接着剤。配合比は、クロロブレン系重合体を100質量部に対し、ハイドロタルサイト類化合物が0.01質量部以上100質量部未満であることが好ましく、さらにハイドロタルサイト類化合物はハイドロタルサイトであることが好ましい。

**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 クロロブレン系重合体と、ハイドロタルサイト類化合物を含有することを特徴とするポリクロロブレン系ラテックス組成物。

【請求項 2】 クロロブレン系重合体を 100 質量部に対し、ハイドロタルサイト類化合物を 0.01 質量部以上 100 質量部未満含有することを特徴とする請求項 1 記載のポリクロロブレン系ラテックス組成物。

【請求項 3】 ハイドロタルサイト類化合物がハイドロタルサイトである請求項 1 または請求項 2 記載のポリクロロブレン系ラテックス組成物。

【請求項 4】 請求項 1 または請求項 2 または請求項 3 記載のポリクロロブレン系ラテックス組成物と粘着付与樹脂を含有することを特徴とする水系接着剤。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、接着剤、不織布のバインダー、ラテックス含浸紙、浸漬製品等の原料となる、ポリクロロブレン系ラテックスを含有するラテックス組成物に関するものである。更に詳しくは、本発明は優れた耐光変色性を示す上記のラテックス組成物に関する。

**【0002】**

【従来の技術】 従来、ポリクロロブレン系ラテックス組成物の耐光変色性を向上させる主な方法としては、有機光安定剤を配合する方法が主流である。有機光安定剤を配合する方法とは、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、トリアジン系、ヒンダードアミン系、有機ニッケル系、フェノール系等の有機光安定剤を配合して変色を抑制したり、変色速度を遅延する方法である。例えば、特開 2000-86821 号公報（出願人：電気化学工業株式会社）では、特定構造のフェノール系化合物をポリクロロブレンラテックスに配合することにより、波長 300 nm 未満の紫外線に対する変色性を改良することを提案している。しかし、有機光安定剤の大部分が水に不溶であり、ポリクロロブレン系ラテックス組成物に均一に分散させるためには、湿式粉碎分散機等で分散液を作成するなどの工夫が必要である。また、上記の有機光安定剤の中には、高価であったり、あるいは黄色または緑色の色調を有するものが多く、コストや色相の面から配合量が限定され、その結果、クロロブレン系ラテックス組成物の耐光変色性の改良にも限界がある。

【0003】 以上のことから、従来とは異なる、ポリクロロブレン系ラテックス組成物に耐光変色性を付与させることができる新規な配合処方 が求められていた。

**【0004】**

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の従来技術が有する欠点を改良し、従来技術以上に耐光変色性を改良することができる、新規なポリクロロブレン系ラテックス組成物の配合処方を提供することを目的として

いる。

**【0005】**

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、検討を重ねた結果、ポリクロロブレン系ラテックス組成物にハイドロタルサイト類化合物を配合することで、透明性を保持しながら、耐光変色性に優れたポリクロロブレン系ラテックス組成物が得られることを見出し、本発明を完成させた。すなわち本発明は、クロロブレン系重合体と、ハイドロタルサイト類化合物を含有することを特徴とするポリクロロブレン系ラテックス組成物である。また、本発明は上記のポリクロロブレン系ラテックス組成物と粘着付与樹脂を含有することを特徴とする水系接着剤である。

**【0006】**

【発明の実施の形態】 ポリクロロブレン系ラテックスとは、クロロブレン系重合体の水分散液であり、このクロロブレン系重合体とは、2-クロロ-1, 3-ブタジエン（以下クロロブレンと記す）の単独重合体またはクロロブレンとクロロブレンと共重合可能な単量体の 1 種類以上とを共重合して得られる共重合体のことである。クロロブレンと共重合可能な単量体としては、例えば、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン、1-クロロ-1, 3-ブタジエン、ブタジエン、イソブレン、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸及びそのエステル類、メタクリル酸及びそのエステル類等が挙げられ、必要に応じて 2 種類以上用いても構わない。

【0007】 本発明におけるクロロブレン系重合体は、実際には、上記のモノマーを水中において乳化重合して得られるラテックスの形で得られる。ラテックスの乳化に使用される乳化剤及び／または分散剤は特に限定するものではなく、通常クロロブレンラテックスに使用されている各種アニオン型、ノニオン型、カチオン型が使用できる。アニオン型の乳化剤としては、カルボン酸型、硫酸エステル型等があり、例えば、ロジン酸のアルカリ金属塩、炭素数が 8～20 個のアルキルスルホネート、アルキルアールサルフェート、ナフタリンスルホン酸ナトリウムとホルムアルデヒドとの縮合物等が挙げられる。ノニオン型の具体例としては、ポリビニルアルコールまたはその共重合体（例えば、アクリルアミドとの共重合体）、ポリビニルエーテルまたはその共重合体（例えば、マレイン酸との共重合体）、ポリビニルピロリドンまたはその共重合体（例えば、酢酸ビニルとの共重合体）、あるいは、これら（共）重合体を化学修飾したもの、あるいは、セルロース系誘導体（ヒドロキシエチルセルロース）等を挙げることができる。カチオン型の具体例としては、脂肪族アミン塩、脂肪族 4 級アンモニウム塩等があり、例えば、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ジラウリルジメチルアンモニウムクロリド等が挙げられる。

【0008】本発明におけるラテックス中の乳化剤及び／または分散剤の添加量は、初期仕込み単量体の合計100質量部に対して0.5～20質量部が好ましい。

0.5質量部未満の場合には、乳化力が十分でなく、貯蔵安定性に悪影響を及ぼす可能性がある。また、20質量部を超えると、ポリクロロブレン系ラテックス組成物の粘接力、凝集力、造膜性を低下させてしまう。

【0009】本発明におけるクロロブレン系重合体の重合方法は、特に限定されるものではなく、重合温度、重合触媒、連鎖移動剤、重合停止剤、最終重合率、脱モノマー、濃縮条件等を適切に選定、制御することで、固形分濃度、トルエン可溶部の分子量、トルエン不溶分（ゲル含有量）等を調整することが可能である。

【0010】本発明におけるクロロブレン系重合体の重合温度は特に限定されるものではないが重合反応を円滑に行うために、重合温度を10～50℃とすることが好ましい。重合触媒は、過硫酸カリウム等の加硫酸塩、第3ーブチルヒドロパーオキシド等の有機過酸化物等であり、特に限定されるものではない。

【0011】重合に用いる連鎖移動剤の種類は特に限定されるものではなく、通常クロロブレンの乳化重合に使用されるものが使用できるが、例えばn-ドデシルメルカプタンやtert-ドデシルメルカプタン等の長鎖アルキルメルカプタン類、ジイソプロピルキサンチンジスルフィドやジエチルキサンチンジスルフィド等のジアルキルキサンチンジスルフィド類、ヨードホルム等の公知の連鎖移動剤を使用することができる。

【0012】重合停止剤（重合禁止剤）は特に限定するものでなく、例えば、2,6-ターシャリーブチル-4-メチルフェノール、フェノチアジン、ヒドロキシアミン等が使用できる。

【0013】クロロブレン系重合体の最終重合率は、特に限定するものではなく、任意に調節することができ、未反応のモノマーは脱モノマー操作によって除去されるが、その方法は特に限定するものではない。本発明のクロロブレン系重合体を含むラテックスは、濃縮あるいは、水等の添加で希釈することで、固形分濃度を必要な濃度に制御することができる。濃縮の方法としては、減圧濃縮などがあるが、特に限定するものではない。しかし、ポリクロロブレン系ラテックス組成物を接着剤または不織布のバインダーとして使用する場合の乾燥速度、及び配合物の貯蔵安定性を考慮すると、ラテックスの固形分濃度は、40～65質量%が好ましい。

【0014】本発明におけるハイドロタルサイト類化合物とは、次の一般化学式（I）で表される化合物である。式中、 $M^{2+}$  は、Mg、Niなどの2価の金属原子を示す。 $M^{3+}$  は、Al、Fe、Cr、Mnなどの3価の金属原子を示す。 $A^{n-}$  はn価のアニオン、例えば、 $O^{2-}$ 、 $H^{-}$ 、 $Cl^{-}$ 、 $NO_3^{-}$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ などの1～4価のアニオンを示す。xは0<x、yは2x≤y、mは0

<mを満たす整数を示す。



つまり、 $[M^{2+}_{y-x} M^{3+}_x (OH)_y]$ は基本層、 $[A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O]$ は中間層と呼び、正電荷の基本層と負電荷の中間層が交互に積み重なった多層構造の結晶構造をもつ化合物である。

【0015】本発明のハイドロタルサイト類化合物は、天然物であっても合成物であってもよく、結晶水を脱水したものであってもよい。天然物の具体例としては、ハイドロタルサイト（Hydrotalcite、化学式： $[Mg_6Al_2(OH)_{16}][CO_3 \cdot 4H_2O]$ ）、ピローライト（Pyroaurite、化学式： $[Mg_6Fe_2(OH)_{16}][CO_3 \cdot 4.5H_2O]$ ）、スチタイト（Stichtite、化学式： $[Mg_6Cr_2(OH)_{16}][CO_3 \cdot 4H_2O]$ ）、デソーテルサイト（Desautelsite、 $[Mg_6Mn_2(OH)_{16}][CO_3 \cdot 4H_2O]$ ）、タコバイト（Takovite、化学式： $[Ni_6Al_2(OH)_{16}][CO_3 \cdot 4H_2O]$ ）、リーベサイト（Reevesite、化学式： $[Ni_6Fe_2(OH)_{16}][CO_3 \cdot 4H_2O]$ ）等が挙げられる。

【0016】合成物は、例えば、特公昭46-2280号公報、特公昭50-30039号公報、特公昭51-29129号公報などに例示されているような、既知の方法によって合成することができる。具体例としては、合成ハイドロタルサイトの場合、塩化マグネシウム（ $MgCl_2$ ）と塩化アルミニウム（ $AlCl_3$ ）の混合水溶液に、水酸化ナトリウム（NaOH）水溶液及び炭酸ナトリウム（ $Na_2CO_3$ ）水溶液を攪拌しながら注加して、pH10前後にすれば白色沈殿物としてハイドロタルサイトが得られる。各金属原料としては可溶性塩類の水溶液以外に、海水を用いることもできる。2価金属原子がMgであり、3価金属原子がAlである、ハイドロタルサイトが安価であり、最も好適である。

【0017】ポリクロロブレン系ラテックス組成物の変色は、クロロブレン系重合体の脱塩酸反応によって生じると一般的に考えられており、本発明は、ハイドロタルサイト類化合物の層構造中にある炭酸イオン（ $CO_3^{2-}$ ）が塩素イオン（ $Cl^{-}$ ）によって容易に置換され、450℃の温度になるまで取り込まれた塩素イオンは結晶構造から離脱しないという特異な性質を利用し、ポリクロロブレン系ラテックス組成物の変色を抑制するものである。従って、本発明のポリクロロブレン系ラテックス組成物は、多層構造を持たない無機化合物や、塩酸を層内に吸着する性質を持たない無機化合物を、充填剤または補強剤または顔料として配合した従来のポリクロロブレン系ラテックス組成物とは区別される。

【0018】ハイドロタルサイト類化合物の配合量は要求性能に合わせて任意に決めることができるが、ポリクロロブレン系ラテックス組成物中に均一かつ安定に分散

させる上で、クロロプレン系重合体を固形分で100質量部に対して、0.01質量部以上100質量部未満であることが好ましい。0.01質量部未満の配合量では、十分な耐光変色性が得られ難い。また100質量部以上の配合量では、ポリクロロプレン系ラテックス組成物の粘度が高過ぎて、塗布や浸漬、含浸といった加工作業が困難になることが懸念される。

【0019】ハイドロタルサイト類化合物の配合方法は、特に制限されないが、分散剤または乳化剤を用いて水性分散液を作成してから配合すれば、均一で安定に配合することができるため好適である。もちろん、粉末状態で配合することも可能である。

【0020】本発明のポリクロロプレン系ラテックス組成物は、クロロプレン系重合体とハイドロタルサイト類化合物を必須成分とするが、使用目的に応じて、通常ラテックスに配合される配合剤、例えば粘着付与樹脂、老化防止剤、pH調整剤、増粘剤、加硫剤（架橋剤）、加硫促進剤、硬化剤、ゲル化剤、界面活性剤、起泡剤、消泡剤、防菌剤、防黴剤、付香剤、充填剤などを任意に使用できる。例えばポリクロロプレン系ラテックス組成物の粘度を調節する場合には、増粘剤を添加すれば良く、具体的な増粘剤としては、ポリアクリル酸ナトリウム、水溶性ポリウレタン、会合型ポリウレタン系エマルジョン、アルカリ膨潤型アクリル系エマルジョン、カルボキシメチルセルロース（CMC）、メチルセルロース（MC）、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、ヒドロキシプロピルセルロース（HPC）、ポリビニルアルコール、合成スメクタイト等が挙げられる。また、製品コストを下げるためには、安価な充填剤を添加することが有効であり、具体的な充填剤としては、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、酸化チタン、硫酸バリウム、タルク等が挙げられる。

【0021】本発明のポリクロロプレン系ラテックス組成物に、通常接着剤に使用される粘着付与樹脂等の各種配合剤を混合することにより接着剤を得ることができる。この接着剤に使用される粘着付与樹脂は特に限定されるものではない。具体的には、ロジン樹脂、重合ロジン樹脂、 $\alpha$ -ピネン樹脂、 $\beta$ -ピネン樹脂、テルペンフェノール樹脂、C<sub>9</sub>留分系石油樹脂、C<sub>9</sub>留分系石油樹脂、C<sub>9</sub>/C<sub>9</sub>留分系石油樹脂、DCPD系石油樹脂、アルキルフェノール樹脂、キシレン樹脂、クマロン樹脂、クマロンインデン樹脂などが挙げられる。十分な初期接着力を得るためには、軟化点温度が80～160℃の樹脂が好ましい。

【0022】粘着付与樹脂の添加方法は特に限定されるものではないが、接着剤中に樹脂を均一に分散させるために、水性エマルジョンとしてから添加することが好ましい。さらに粘着付与樹脂の水性エマルジョンの製法には、トルエン等の有機溶剤に溶解させたものを乳化剤を用いて水中に乳化／分散させた後、有機溶剤を減圧しな

がら加熱して取り除く方法と、微粒子に粉碎して乳化／分散させる方法などがあるが、より微粒子のエマルジョンが作成できる前者が好ましい。

【0023】粘着付与樹脂の添加量（固形分換算）は、クロロプレン系重合体を固形分で100質量部に対して、20～100質量部が好ましい。20質量部未満では初期接着力が不十分であり、100質量部を越えると接着剤被膜の形成が阻害され接着不良が起こりやすくなる。

【0024】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明の効果を説明するが、これらの実施例は本発明を限定するものではない。以下の説明において使用する%、部は特に断りのない限り質量基準で表す。

【0025】〔実施例1〕合成ハイドロタルサイトDHT-6（協和化学工業株式会社製）を40質量部、ポリカルボン酸系分散剤ポイズ530（花王株式会社製）を2質量部、純水を38質量部混合し、ボールミルで4日間攪拌分散させて、DHT-6の50%水分散液を作成した。この水分散液を、水分散液Aとする。固形分濃度60%のデンカクロロプレンラテックスALX-600（電気化学工業株式会社製）を固形分換算で100質量部に対し、水分散液Aを固形分換算で10質量部混合し、ポリクロロプレン系ラテックス組成物Aとした。ポリクロロプレン系ラテックスAを以下の方法で評価した。

【0026】〔耐光変色性の評価方法〕ポリクロロプレン系ラテックス組成物Aを、吸取紙シム-1（コクヨ株式会社製）に刷毛で200g/m<sup>2</sup>塗布し、23℃で3時間乾燥させ、キセノンウェザーメーター（スガ試験機株式会社製）で10時間照射させた。なお、照射中は、ブラックパネル温度が63℃に制御されており、湿度50%Rhに設定されている。色調は、多光源分光測色計Multi Spectro Colour Meter（スガ試験機株式会社製）により、イエローネズインデックス（YI）を測定した。

【0027】〔実施例2〕実施例1と同様の方法によって、水分散液Aを作成した。固形分濃度60%のポリクロロプレンラテックスのデンカクロロプレンラテックスALX-600（電気化学工業株式会社製）を固形分換算で100質量部に対し、固形分濃度53%の粘着付与樹脂エマルジョンのタマノルE-100（荒川化学工業株式会社製）を固形分換算で50質量部、固形分濃度17%のポリアクリル酸ナトリウム系増粘剤のアロンA-20L（東亜合成株式会社製）を固形分換算で0.57質量部、水分散液Aを固形分換算で10質量部混合し、ポリクロロプレン系ラテックス組成物Bとした。ポリクロロプレン系ラテックス組成物Bの耐光変色性を実施例1と同様の方法で評価した。

【0028】〔比較例1〕固形分濃度60%のデンカク

ロクロレンラテックスALX-600（電気化学工業株式会社製）単独を、吸収紙シム-1（コクヨ株式会社製）に刷毛で200g/m<sup>2</sup>塗布し、23℃で3時間乾燥させ、耐光変色性を実施例1と同様の方法で評価した。

【0029】〔比較例2〕固形分濃度60%のポリクロクロレンラテックスのデンカクロクロレンラテックスALX-600（電気化学工業株式会社製）を固形分換算で100質量部に対し、固形分濃度53%の粘着付与樹脂エマルジョンのタマノルE-100（荒川化学工業株式会社製）を固形分換算で50質量部、固形分濃度17%のポリアクリル酸ナトリウム系増粘剤のアロンA-20L（東亜合成株式会社製）を固形分換算で0.57質量部配合し、ポリクロクロレン系ラテックス組成物Cとした。ポリクロクロレン系ラテックス組成物Cの耐光変色性を実施例1と同様の方法で評価した。

【0030】〔比較例3〕天然タルクの粉碎品SW-B（浅田製粉株式会社製）を40質量部、ポリカルボン酸\*

\*系分散剤ポイズ530（花王株式会社製）を2質量部、純水を38質量部混合し、ボールミルで4日間攪拌分散させて、SW-Bの50%水分散液を作成した。この水分散液を、水分散液Bとする。固形分濃度60%のポリクロクロレンラテックスのデンカクロクロレンラテックスALX-600（電気化学工業株式会社製）を固形分換算で100質量部に対し、固形分濃度53%の粘着付与樹脂エマルジョンのタマノルE-100（荒川化学工業株式会社製）を固形分換算で50質量部、固形分濃度17%のポリアクリル酸ナトリウム系増粘剤のアロンA-20L（東亜合成株式会社製）を固形分換算で0.57質量部、水分散液Bを固形分換算で10質量部配合し、ポリクロクロレン系ラテックス組成物Dとした。ポリクロクロレン系ラテックス組成物Dの耐光変色性を実施例1と同様の方法で評価した。

【0031】実施例1～2、比較例1～3の結果を表1に示した。

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
配合処方 ラテックス 注1	100	100	100	100	100
粘着付与樹脂 注2	—	50	—	50	50
増粘剤 注3	—	0.57	—	0.57	0.57
水分散液A 注4	10	10	—	—	—
水分散液B 注5	—	—	—	—	10
試験結果 耐光変色性 YI					
照射 0時間	16	17	18	17	15
10時間	73	65	100	80	78

【0032】注1）ポリクロクロレンラテックス／デンカクロクロレンラテックスALX-600（電気化学工業株式会社製）

注2）テルペンフェノール樹脂エマルジョン／タマノルE-100（荒川化学工業株式会社製）

注3）ポリアクリル酸ナトリウム系増粘剤／アロンA-20L（東亜合成株式会社製）

注4）比表面積13m<sup>2</sup>/gの合成ハイドロタルサイト／DHT-6（協和化学工業株式会社製）の50%水分散液

注5）タルク／SW-B（浅田製粉株式会社製）の50%水分散液

【0033】

【発明の効果】表1より明らかな如く、本発明のポリクロクロレンラテックス組成物（実施例1）及び水系接着剤（実施例2）は、従来のポリクロクロレンラテックス組成物（比較例1）及び水系接着剤（比較例2）及び従来一般的に用いられている多層構造を有する無機充填剤を同量配合した水系接着剤（比較例3）よりも優れた耐光変色性を示す。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 AC091 AF022 BA012 BK002  
CC032 CC082 CC122 CE002  
DE286 FD010 FD330 FD342  
GJ01 HA06  
4J040 BA202 CA151 CA161 DK012  
DN032 DN072 EB052 EB072  
EB082 EL012 GA07 GA13  
HA126 HA196 JA03 JB05  
KA26 KA42 LA01 LA06 LA07  
LA10